

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日
Date of Application:

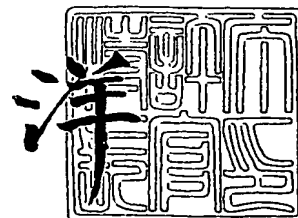
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 0 1 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 0 1 2 3]

出 願 人 T D K 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 99P05833
【提出日】 平成15年10月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G11B 7/24534
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 林田 直樹
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 井原 理恵
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 伊藤 秀毅
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
 【氏名】 田中 和志
【特許出願人】
 【識別番号】 000003067
 【氏名又は名称】 TDK株式会社
 【代表者】 澤部 肇
【代理人】
 【識別番号】 100100561
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岡田 正広
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 064002
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

パーフルオロポリエーテル単位、ウレタン結合及び活性エネルギー線反応性基を有するフッ素含有ポリエーテル化合物 (A) と、分子内に 2 つ又は 3 つ以上の活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物 (B) とを含むハードコート剤組成物。

【請求項 2】

組成物中の不揮発分 100 重量部に対して、フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) 0.01 重量部以上 3 重量部以下を含む、請求項 1 に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 3】

硬化性化合物 (B) は、硬化性化合物 (B) を基準として、分子内に 3 つ以上の活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物 (B t) 65~100 重量%、及び分子内に 2 つの活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物 (B d) 0~35 重量%を含む、請求項 1 又は 2 に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 4】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) の、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) において測定されたポリスチレン換算の数平均分子量は 500 以上 10,000 以下である、請求項 1~3 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 5】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、分子内に 2 つ以上の活性エネルギー線反応性基を有する、請求項 1~4 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 6】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) が有する活性エネルギー線反応性基は、(メタ) アクリロイル基及びビニル基からなる群から選ばれる、請求項 1~5 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 7】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、末端にヒドロキシル基を有し且つパーフルオロポリエーテル単位を有するフッ素含有ポリエーテル化合物のヒドロキシル基に、ウレタン結合を介して (メタ) アクリロイル基が導入されたものである、請求項 1~6 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 8】

さらに平均粒子径 100 nm 以下の無機微粒子 (C) を含む、請求項 1~7 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 9】

硬化性化合物 (B) 100 重量部に対して、無機微粒子 (C) 5 重量部以上 500 重量部以下を含む、請求項 8 に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 10】

無機微粒子 (C) が、金属 (又は半金属) 酸化物の微粒子、又は金属 (又は半金属) 硫化物の微粒子である、請求項 8 又は 9 に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 11】

無機微粒子 (C) が、シリカ微粒子である、請求項 8~10 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 12】

無機微粒子 (C) が、活性エネルギー線反応性基を有する加水分解性シラン化合物によって表面修飾されたものである、請求項 8~11 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物。

【請求項 13】

請求項 1~12 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物の硬化物を含むハードコート層が表面に付与された物体。

【請求項 14】

支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1 層又は複数層から構成される膜体

を有する光情報媒体であって、前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの少なくとも一方の表面が、請求項 1～12 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物の硬化物を含むハードコート層によって形成されている光情報媒体。

【請求項 15】

前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの光入射側とされる表面が、前記ハードコート層によって形成されている、請求項 14 に記載の光情報媒体。

【請求項 16】

支持基体上に情報記録層と、情報記録層上の光透過層とを有し、光透過層上に、請求項 1～12 のうちのいずれか 1 項に記載のハードコート剤組成物の硬化物を含むハードコート層を有する光情報媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハードコート剤組成物及びこれを用いた光情報媒体

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種物体の表面に、防汚性及び潤滑性に優れると共に耐擦傷性及び耐摩耗性にも優れるハードコート層を形成するために有用なハードコート剤組成物に関する。

【0002】

また、本発明は、前記ハードコート剤組成物を用いて形成されたハードコート層を表面に有する物体に関する。表面にハードコート層の付与が必要とされる物体としては、光情報媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子等が含まれる。

【0003】

特に、本発明は、前記ハードコート剤組成物を用いて形成されたハードコート層を表面に有する、再生専用光ディスク、光記録ディスク、光磁気記録ディスク等の光情報媒体に関し、より詳しくは、記録及び／又は再生ビーム入射側表面の防汚性及び潤滑性に優れると共に耐擦傷性及び耐摩耗性にも優れる光情報媒体に関する。

【背景技術】

【0004】

再生専用光ディスク、光記録ディスク、光磁気記録ディスク等の光ディスクの表面には、その使用に際して各種汚染物質による汚染や指紋の付着が起こる。これら汚染や指紋の付着は好ましいことではなく、光ディスクの表面に、防汚性の改善、指紋付着性の減少、又は指紋除去性の向上のために適切な表面処理が施されることもある。例えば、光ディスク表面に種々の撥水・撥油処理を施すことが検討されている。

【0005】

また、光情報媒体の表面の耐擦傷性を向上させるために、透明で且つ耐擦傷性を有するハードコート媒体の記録及び／又は再生ビーム入射側表面に形成することが一般的に行われている。ハードコートの形成は、分子中に（メタ）アクリロイル基等の重合性官能基を2個以上有する活性エネルギー線重合硬化性化合物を媒体表面に塗布し、これを紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化させることにより行われる。しかしながら、このようなハードコートは耐擦傷性の向上のみを目的とするため、塵埃や大気中のオイルミスト、又は指紋汚れ等の汚染物質に対する防汚効果を期待することはできない。

【0006】

有機汚れに対する防汚性を有するハードコートとしては、例えば、特開平10-110118号公報に、ハードコート剤中に非架橋型のフッ素系界面活性剤を練り込むことが提案されている。非架橋型フッ素系界面活性剤は重合性二重結合を有さずハードコート剤のベース樹脂とは架橋しない。

【0007】

また、特開平11-293159号公報には、ハードコート剤中に非架橋型フッ素系界面活性剤と架橋型フッ素系界面活性剤の両者を練り込むことが提案されている。架橋型フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート等のフッ素化アルキル（メタ）アクリレートが挙げられている。このような架橋型フッ素系界面活性剤は重合性二重結合を有しハードコート剤のベース樹脂と架橋し固定される。

【0008】

特開平11-213444号公報には、従来のポリカーボネート等の光ディスク基板表面にフッ素系ポリマーを塗布することが開示されている。

【0009】

特表平11-503768号公報には、フッ素ウレタンオリゴマー及び希釈剤単量体からなる放射線硬化性組成物が開示されている。

【0010】

特開 2002-190136 号公報には、ハードコート中にシリカ微粒子等の金属カルコゲナイド微粒子を含有させ、ハードコートの耐擦傷性を向上させ、さらにハードコート上に、撥水性又は撥油性基を含むシランカップリング剤の膜を設け、光情報媒体表面の防汚性を向上させることが開示されている。

【0011】

ところで、光情報媒体表面を低摩擦係数化すると、硬い突起物が接触した際の衝撃を滑らせて逃がすことができるため、擦過傷の発生を抑制することができる。従って、ハードコート表面を低摩擦係数化して、耐擦傷性をより向上させることが望まれる。特に、最近、記録／再生レーザー光を集束するための対物レンズの開口数（NA）を 0.85 程度まで大きくすると共に、記録／再生レーザー光の波長 λ を 400 nm 程度まで短くすることによってレーザー光の集光スポット径を小さくし、これにより DVD の 4 倍以上の記録容量を達成した Blu-ray Disc が製品化された。このように高 NA 化を図ると、対物レンズと光情報媒体の表面との作動距離（ワーキング・ディスタンス）が小さくなり（例えば、NA=0.85 程度に設定した場合、ワーキング・ディスタンスは 100 μ m 程度と従来に比べて著しく狭くなる）、光情報媒体の回転中に、光情報媒体の表面と対物レンズやこれを支持する支持体とが接触を起こす可能性が非常に高くなる。従って、ハードコート表面の耐摩耗性を高めると同時に、低摩擦係数化することが求められる。

【0012】

また、光ディスク以外について見れば、例えば、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子等の表面には耐擦傷性や耐摩耗性が必要とされ、これら各種物体の表面には、通常保護層（ハードコート層）が付与されている。そして、これら各種物体の表面にも、光ディスクの場合と同様に、使用に際して各種汚染物質による汚染や指紋の付着が起こる。これら汚染や指紋の付着は好ましいことではなく、防汚性に優れたハードコート層が望まれる。

【0013】

【特許文献 1】特開平 10-110118 号公報

【特許文献 2】特開平 11-293159 号公報

【特許文献 3】特開平 11-213444 号公報

【特許文献 4】特表平 11-503768 号公報

【特許文献 5】特開 2002-190136 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

しかしながら、上記の従来技術では、ハードコートの防汚性の耐久性が低いこと、硬度が低いこと等の物性的な問題点や、製造コストが高くなる問題点があった。

【0015】

そこで、本発明の目的は、各種物体の表面に、防汚性及び潤滑性に優れると共に耐擦傷性及び耐摩耗性にも優れるハードコート層を形成するために有用なハードコート剤組成物を提供することにある。

【0016】

また、本発明の目的は、前記ハードコート剤組成物を用いて形成されたハードコート層を表面に有する物体を提供することにある。

【0017】

特に、本発明の目的は、記録及び／又は再生ビーム入射側表面の防汚性及び潤滑性に優れると共に耐擦傷性及び耐摩耗性にも優れる光情報媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは、鋭意検討した結果、活性エネルギー線反応性基及びウレタン結合を有するフッ素含有ポリエーテル化合物を用いることによって、硬度を維持しつつ防汚性及び潤

滑性に優れるハードコート層を形成することのできるハードコート剤組成物が得られることを見いだした。

【0019】

本発明には、以下の発明が含まれる。

(1) パーフルオロポリエーテル単位、ウレタン結合及び活性エネルギー線反応性基を有するフッ素含有ポリエーテル化合物 (A) と、分子内に2つ又は3つ以上の活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物 (B) とを含むハードコート剤組成物。

【0020】

(2) 組成物中の不揮発分100重量部に対して、フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) 0.01重量部以上3重量部以下を含む、(1)に記載のハードコート剤組成物。不揮発分には、フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) 及び硬化性化合物 (B) の他、後述する無機微粒子 (C)、光重合開始剤、各種添加剤等の任意成分が含まれる。

【0021】

(3) 硬化性化合物 (B) は、硬化性化合物 (B) を基準として、分子内に3つ以上の活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物 (B_t) 65～100重量%、及び分子内に2つの活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物 (B_d) 0～35重量%を含む、(1)又は(2)に記載のハードコート剤組成物。

【0022】

(4) フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) の、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) において測定されたポリスチレン換算の数平均分子量は500以上10,000以下である、(1)～(3)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物。

【0023】

(5) フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、分子内に2つ以上の活性エネルギー線反応性基を有する、(1)～(4)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物。

【0024】

(6) フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) が有する活性エネルギー線反応性基は、(メタ)アクリロイル基及びビニル基からなる群から選ばれる、(1)～(5)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物。

【0025】

(7) フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、末端にヒドロキシル基を有し且つパーフルオロポリエーテル単位を有するフッ素含有ポリエーテル化合物のヒドロキシル基に、ウレタン結合を介して(メタ)アクリロイル基が導入されたものである、(1)～(6)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物。

【0026】

(8) さらに平均粒子径100nm以下の無機微粒子 (C) を含む、(1)～(7)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物。

【0027】

(9) 硬化性化合物 (B) 100重量部に対して、無機微粒子 (C) 5重量部以上500重量部以下を含む、(8)に記載のハードコート剤組成物。

【0028】

(10) 無機微粒子 (C) が、金属(又は半金属)酸化物の微粒子、又は金属(又は半金属)硫化物の微粒子である、(8)又は(9)に記載のハードコート剤組成物。

【0029】

(11) 無機微粒子 (C) が、シリカ微粒子である、(8)～(10)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物。

【0030】

(12) 無機微粒子 (C) が、活性エネルギー線反応性基を有する加水分解性シラン化合物によって表面修飾されたものである、(8)～(11)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物。

【0031】

以上のハードコート剤組成物は、特に光情報媒体用のハードコート剤組成物として有用である。

【0032】

(13) (1)～(12)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物の硬化物を含むハードコート層が表面に付与された物体。本発明において、表面にハードコート層の付与が必要とされる物体としては、例えば、光情報媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子等が含まれる。

【0033】

(14) 支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1層又は複数層から構成される膜体を有する光情報媒体であって、前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの少なくとも一方の表面が、(1)～(12)のうちのいずれか1項に記載のハードコート剤組成物の硬化物を含むハードコート層によって形成されている光情報媒体。

【0034】

(15) 前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの光入射側とされる表面が、前記ハードコート層によって形成されている、(14)に記載の光情報媒体。

【0035】

(16) 支持基体上に情報記録層と、情報記録層上の光透過層とを有し、光透過層上に、(1)～(12)のうちのいずれか1項に記載のハードコート剤組成物の硬化物を含むハードコート層を有する光情報媒体。

【0036】

(17) 支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1層又は複数層から構成される膜体を形成し、

前記支持基体の前記膜体が形成された側とは反対側の面上、及び前記膜体面上のうちの少なくとも一方に、(1)～(12)のうちのいずれかに記載のハードコート剤組成物を塗布し、活性エネルギー線の照射によって硬化させハードコート層を形成することを含む、光情報媒体の製造方法。

【0037】

本発明において、光情報媒体には、再生専用光ディスク、光記録ディスク、光磁気記録ディスク等の各種の媒体が含まれる。

【発明の効果】

【0038】

本発明によれば、各種物体の表面に、防汚性及び潤滑性に優れると共に耐擦傷性及び耐摩耗性にも優れるハードコート層を形成するために有用なハードコート剤組成物が提供される。

【0039】

また、本発明によれば、前記ハードコート剤組成物を用いて形成されたハードコート層を表面に有する物体が提供される。

【0040】

特に、本発明によれば、記録及び／又は再生ビーム入射側表面の防汚性及び潤滑性に優れると共に耐擦傷性及び耐摩耗性にも優れる光情報媒体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

まず、本発明のハードコート剤組成物について説明する。

【0042】

本発明のハードコート剤組成物は、パーフルオロポリエーテル単位、ウレタン結合及び活性エネルギー線反応性基を有するフッ素含有ポリエーテル化合物(A)と、分子内に2つ又は3つ以上の活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物(B)とを含む。

【0043】

硬化性化合物(B)は、前記(A)以外のものであり、ハードコート剤組成物における

硬化性成分の主成分であり、硬化後に得られるハードコート層のマトリックスを形成するものである。ハードコート剤組成物は、硬化性化合物 (B) として、硬化性化合物 (B) を基準として、分子内に 3 つ以上の活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物 (B t) 65~100 重量%、及び分子内に 2 つの活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物 (B d) 0~35 重量%を含む。

【0044】

活性エネルギー線硬化性化合物 (B t) は、分子内に 3 つ以上の活性エネルギー線重合性基を有するので、硬化後に、それ自体でハードコート層として十分な硬度が得られる。一方、活性エネルギー線硬化性化合物 (B d) は、活性エネルギー線重合性基を分子内に 2 つのみしか有していないため、硬化後に、それ自体ではハードコート層として十分な硬度は得られにくい。そのため、硬化性化合物 (B t) を硬化性化合物 (B) の主成分として用い、硬化性化合物 (B d) を用いる場合には、上記重量範囲内で用いることが好ましい。

【0045】

硬化性化合物 (B t) 及び硬化性化合物 (B d) は、フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) 以外のものであり、それぞれ分子内に 3 つ以上、分子内に 2 つの活性エネルギー線重合性基を有する化合物であれば、多官能モノマーもしくはオリゴマーであってもよく、特にその構造は限定されない。硬化性化合物 (B t) 及び硬化性化合物 (B d) は、高いハードコート層の硬度を得るために、フッ素を含有しない。硬化性化合物 (B t) 及び硬化性化合物 (B d) が有する活性エネルギー線重合性基は、(メタ) アクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基の中から選択される。

【0046】

このような活性エネルギー線硬化性化合物 (B t) 及び (B d) のうち、(メタ) アクリロイル基を有する化合物としては、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、エステルアクリレート等が挙げられ、具体的には、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0047】

また、ビニル基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ヒドロキノンジビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンポリビニルエーテル等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0048】

また、メルカプト基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールビス(チオグリコレート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0049】

本発明のハードコート剤組成物において、活性エネルギー線硬化性化合物 (B t) として 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、活性エネルギー線硬化性

化合物 (B d) を併用する場合には、硬化性化合物 (B d) として 1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0050】

また、ハードコート剤組成物において、硬化性成分として、硬化性化合物 (B t) 及び硬化性化合物 (B d) 以外に、ハードコート層としての十分な硬度を維持できる範囲内で単官能モノマーが用いられてもよい。

【0051】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、ハードコート層表面に撥水性及び／又は潤滑性を賦与するために用いられる。フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、少なくとも 1 つのパーフルオロポリエーテル単位、少なくとも 1 つのウレタン結合及び少なくとも 1 つの活性エネルギー線反応性基を有する化合物である。

【0052】

パーフルオロポリエーテル単位は、例えば、 $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{O]}-$ 、 $-\text{[CF}_2\text{O]}-$ 等で表される。活性エネルギー線反応性基としては、(メタ) アクリロイル基、ビニル基が挙げられる。パーフルオロポリエーテル単位によって、ハードコート層表面に撥水性及び／又は潤滑性が賦与される。パーフルオロポリエーテル単位は、フッ素化アルキル (メタ) アクリレート、フッ素化アルキル単位に比べ、よりハードコート層表面に集まりやすく、より優れた撥水性及び／又は潤滑性が賦与される。一方、活性エネルギー線反応性基を有することによって、ハードコートを硬化させる際の活性エネルギー線照射によって、フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) 同士間での架橋反応や、活性エネルギー線硬化性化合物 (B t) 及び／又は (B d) との架橋反応が起こり、ハードコート層中への固定化が向上する。その結果、種々の保存条件下、使用条件下において、非常に優れた防汚性及び潤滑性を有するハードコート層が形成される。

【0053】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) において測定されたポリスチレン換算の数平均分子量 M_n が 500 以上 10,000 以下であるものが好ましい。この範囲の数平均分子量を有する化合物 (A) を用いることによって、ハードコート剤組成物中の他のモノマーやオリゴマー成分との相溶性を確保しながら、所期の撥水性及び／又は潤滑性をハードコート層表面に賦与することができる。

【0054】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、分子内に 2 つ以上の活性エネルギー線反応性基を有するものが、ハードコート層中への固定化が向上し、防汚性及び潤滑性も向上するので好ましい。また、フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、分子の両末端にそれぞれ活性エネルギー線反応性基を有するものが、ハードコート層中への固定化がより向上するので好ましく、分子の両末端にそれぞれ 2 つ以上の活性エネルギー線反応性基を有するものがさらに好ましい。ハードコート層中への固定化がより向上すると、耐溶剤性に非常に優れたハードコート層が得られる。

【0055】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) は、末端にヒドロキシル基を有し且つパーフルオロポリエーテル単位を有するフッ素含有ポリエーテル化合物を原料として、このヒドロキシル基に、ウレタン結合を介して (メタ) アクリロイル基が導入されたものである。原料としてのフッ素含有ポリエーテル化合物としては、例えば、次の化合物が挙げられる。もちろん、これらに限定されるものではない。

【0056】

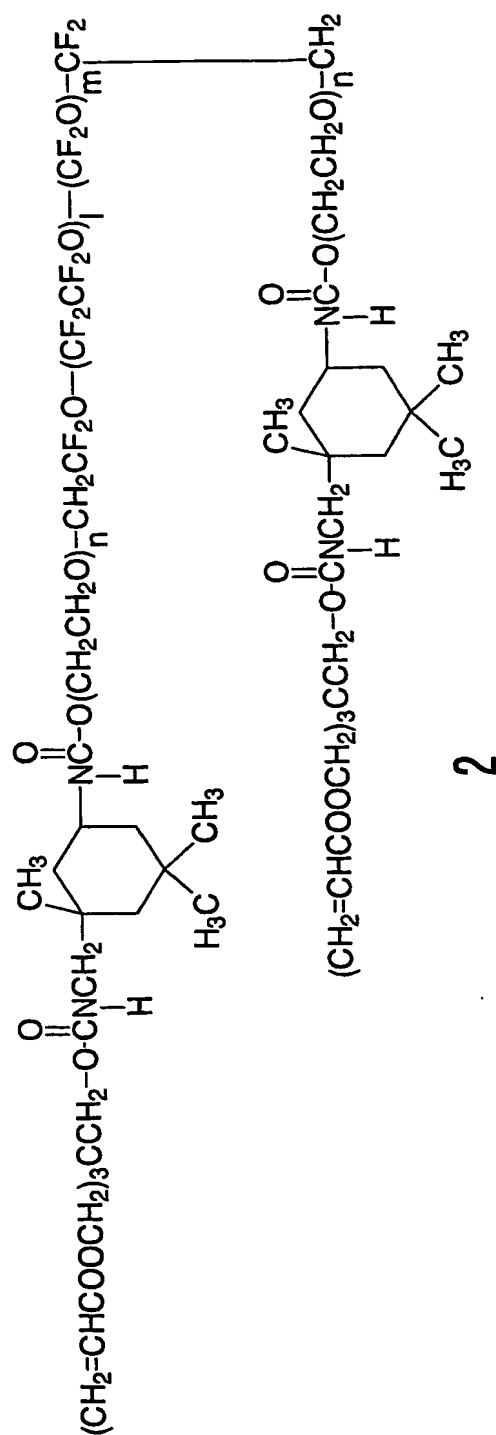
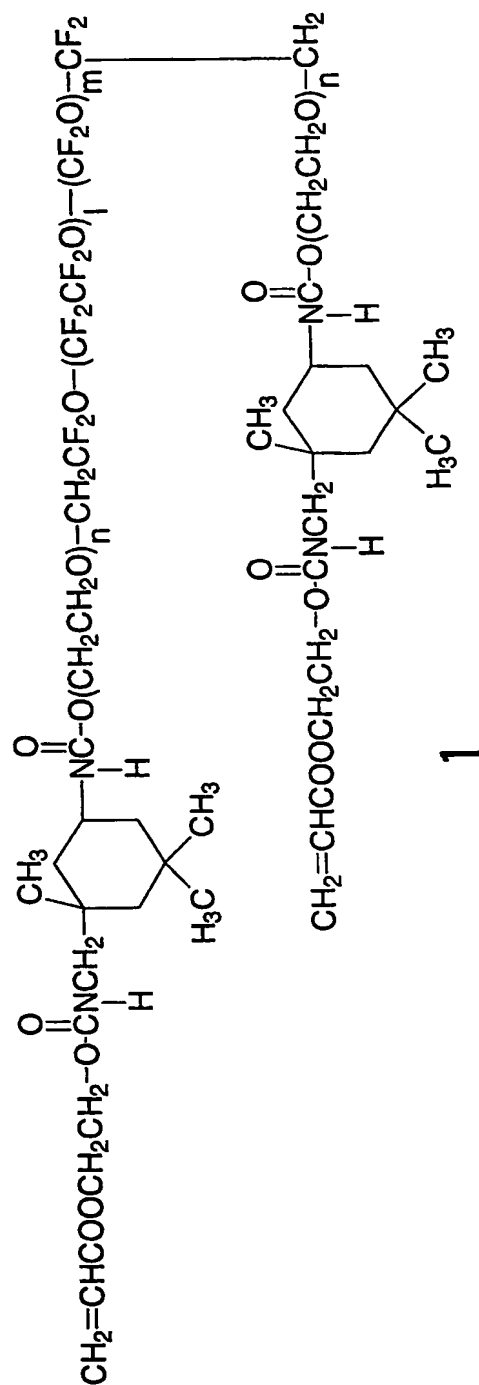
$\text{HOCH}_2-\text{CF}_2\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_1-[\text{CF}_2\text{O}]_m-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Z DOL)
 $\text{F}-[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_1-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Demnum-SA)
 $\text{F}-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_1-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (Krytox-OH)
 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_1-[\text{CF}_2\text{O}]_m-\text{CF}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (Zdol-TX)
 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_1-[\text{CF}_2\text{O}]_m-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (Z-Tetraol)

【0057】

フッ素含有ポリエーテル化合物（A）の具体例としては、次の化学構造式1又は2で示されるものが挙げられる。

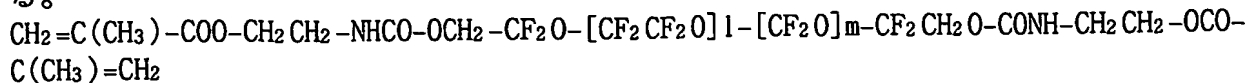
【 0 0 5 8 】

【化 1】



【 0 0 5 9 】

フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) の具体例としては、また、次の化合物が挙げられる。



Fomblin Z DOL [アルコール変性パーフルオロポリエーテル (アウジモント社製)] の末端ヒドロキシル基にメタクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させることにより、ウレタン結合を介してメタクリロイル基を導入 (MOI 変性) したもの

【0060】

ハードコート剤組成物に含まれるフッ素含有ポリエーテル化合物 (A) としては、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0061】

本発明のハードコート剤組成物は、組成物中の不揮発分 100 重量部に対して、フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) 0.01 重量部以上 3 重量部以下を含むことが好ましく、0.05 重量部以上 1.5 重量部以下を含むことがより好ましい。フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) を 3 重量部よりも多く含有させると、潤滑性は向上するがハードコート層の硬さが低くなりやすく、一方、0.01 重量部未満では、潤滑性向上効果が弱い。ここで、不揮発分は、硬化後のハードコート層中に残存する成分であり、フッ素含有ポリエーテル化合物 (A) 及び硬化性化合物 (B) の他、単官能モノマー、後述する無機微粒子 (C)、光重合開始剤、各種添加剤等の任意成分が含まれる。

【0062】

本発明のハードコート剤組成物は、平均粒子径 100 nm 以下の無機微粒子 (C) を含むことが好ましい。無機微粒子 (C) の平均粒子径は、ハードコート層の透明性を確保するために平均粒子径 100 nm 以下、好ましくは 20 nm 以下であり、コロイド溶液製造上の制約から、好ましくは 5 nm 以上である。

【0063】

無機微粒子 (C) は、例えば、金属 (又は半金属) 酸化物の微粒子、又は金属 (又は半金属) 硫化物の微粒子である。無機微粒子の金属又は半金属としては、例えば、Si、Ti、Al、Zn、Zr、In、Sn、Sb 等が挙げられる。また、酸化物、硫化物の他に、Se 化物、Te 化物、窒化物、炭化物を用いることもできる。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の微粒子が挙げられ、シリカ微粒子が好ましい。このような無機微粒子をハードコート剤組成物に添加しておくことにより、ハードコート層の耐摩耗性をより高めることができる。

【0064】

前記シリカ微粒子の中でも、活性エネルギー線反応性基を有する加水分解性シラン化合物によって表面修飾されたものが好ましく用いられる。このような反応性シリカ微粒子は、ハードコートを硬化させる際の活性エネルギー線照射によって、架橋反応を起こし、ポリマーマトリックス中に固定される。このような反応性シリカ微粒子として、例えば特開平 9-100111 号公報に記載された反応性シリカ粒子があり、本発明において好ましく用いることができる。

【0065】

本発明のハードコート剤組成物において、無機微粒子 (C) を用いる場合には、硬化性化合物 (B) 100 重量部に対して、無機微粒子 (C) 5 重量部以上 500 重量部以下を含むことが好ましく、無機微粒子 (C) 20 重量部以上 200 重量部以下を含むことがより好ましい。無機微粒子 (C) を 500 重量部よりも多く含有させると、ハードコート層の膜強度が弱くなりやすく、一方、5 重量部未満では、無機微粒子 (C) 添加によるハードコート層の耐摩耗性向上効果が弱い。

【0066】

本発明のハードコート剤組成物は、公知の光重合開始剤を含んでもよい。光重合開始剤は、活性エネルギー線として電子線を用いる場合には特に必要はないが、紫外線を用いる

場合には必要となる。光重合開始剤は、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の通常のものから適宜選択すればよい。光重合開始剤のうち、光ラジカル開始剤としては、例えば、ダロキュア1173、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア907（いずれもチバスペシアルティケミカルズ社製）が挙げられる。光重合開始剤の含有量は、例えば、例えば、ハードコート剤組成物中において、前記（A）、（B t）、（B d）及び（C）の総和に対して、0.5～5重量％程度である。

【0067】

また、本発明のハードコート剤組成物はさらに、必要に応じて、非重合性の希釈溶剤、有機フィラー、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤などを含んでも差し支えない。

【0068】

ハードコート剤組成物は、上記の各成分を常法により混合して製造することができる。ハードコート剤組成物は塗布に適した粘度に調整するとよい。以上のようにして、本発明のハードコート剤組成物が構成される。

【0069】

次に、図面を参照して、前記ハードコート剤組成物を用いた本発明の光情報媒体（以下、光ディスクと略記することがある）及びその製造方法について説明する。

【0070】

本発明の光情報媒体は、支持基体上に、少なくとも記録層又は反射層を含む、1層又は複数層から構成される膜体を有し、前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの少なくとも一方の表面が、前記ハードコート剤組成物の硬化物を含むハードコート層によって形成されている。本発明の光情報媒体において、前記支持基体側表面及び前記膜体側表面のうちの少なくとも一方の表面、好ましくは記録／再生ビーム入射側とされる表面が、前記ハードコート剤組成物の硬化物からなるハードコート層によって形成されていることが好ましい。

【0071】

1. 膜体側表面が記録／再生ビーム入射側表面とされる光情報媒体：

まず、膜体側表面が記録／再生ビーム入射側表面とされる光情報媒体について説明する。

【0072】

図1は、本発明の光ディスクの層構成の一例を示す概略断面図である。この光ディスクは記録媒体であり、比較的剛性の高い支持基体(20)上に情報記録層としての記録層(4)を有し、記録層(4)上に光透過層(7)を有し、光透過層(7)上に光透過性ハードコート層(8)を有する。ハードコート層(8)が記録／再生ビーム入射側とされ、記録又は再生のためのレーザービームはハードコート層(8)及び光透過層(7)を通して記録層(4)に入射する。光透過層(7)の厚さは、ハードコート層(8)を含めて、好ましくは30～150 μ m、より好ましくは70～150 μ mである。このような光ディスクは、例えば Blu-ray Disc である。ハードコート層(8)側の鉛筆硬度試験でB以上の硬さを有する。

【0073】

なお、図示されていないが、記録層(4)の上にスペーサー層を介して更に記録層が設けられ、2層以上の記録層を有する光ディスクも、本発明に含まれる。この場合には、光ディスクは、支持基体(20)から最も遠い記録層の上に、光透過層(7)及びハードコート層(8)を有する。

【0074】

本発明は、記録層の種類によらず適用できる。すなわち、例えば、相変化型記録媒体であっても、ピット形成タイプの記録媒体であっても、光磁気記録媒体であっても適用できる。なお、通常は、記録層の少なくとも一方の側に、記録層の保護や光学的効果を目的として誘電体層や反射層が設けられるが、図1では図示が省略されている。また、本発明は、図示するような記録可能タイプに限らず、再生専用タイプにも適用可能である。その場合、支持基体(20)と一体的にピット列が形成され、そのピット列を被覆する反射層（金属

層又は誘電体多層膜)が、情報記録層を構成する。

【0075】

本発明の相変化型記録媒体の場合の光情報媒体について説明する。

図2は、本発明の光ディスクの層構成の一例を示す概略断面図である。図2において、光ディスクは、支持基体(20)の情報ピットやプリグループ等の微細凹凸が形成されている側の面上に、反射層(3)、第2誘電体層(52)、相変化記録材料層(4)及び第1誘電体層(51)をこの順で有し、第1誘電体層(51)上に光透過層(7)を有し、光透過層(7)上にハードコート層(8)を有する。この例では、反射層(3)、第2誘電体層(52)、相変化記録材料層(4)及び第1誘電体層(51)が情報記録層を構成する。また、前記情報記録層及び光透過層(7)が、記録又は再生のために必要な膜体を構成する。この光ディスクは、ハードコート層(8)及び光透過層(7)を通して、すなわち膜体側から、記録又は再生のためのレーザー光が入射するように使用される。

【0076】

支持基体(20)は、厚さ0.3~1.6mm、好ましくは厚さ0.5~1.3mmであり、記録層(4)が形成される側の面に、情報ピットやプリグループ等の微細な凹凸が形成されている。

【0077】

支持基体(20)としては、上記のように膜体側からレーザー光が入射するように使用されるので光学的に透明である必要はないが、透明な材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート(PMMA)等のアクリル系樹脂、ポリオレフィン樹脂等の各種プラスチック材料等が使用できる。あるいは、ガラス、セラミックス、金属等を用いても良い。凹凸パターンは、プラスチック材料を用いる場合には、射出成形することにより作成されることが多く、プラスチック材料以外の場合には、フォトリソ法(2P法)によって成形される。

【0078】

支持基体(20)上には、通常、反射層(3)がスパッタリング法により形成される。反射層の材料としては、金属元素、半金属元素、半導体元素又はそれらの化合物を単独あるいは複合させて用いる。具体的には、例えばAu、Ag、Cu、Al、Pd等の周知の反射層材料から選択すればよい。反射層は、厚さ20~200nmの薄膜として形成することが好ましい。

【0079】

反射層(3)上に、あるいは反射層のない場合には支持基体(20)上に直接、第2誘電体層(52)、相変化記録材料層(4)、第1誘電体層(51)がこの順でスパッタリング法により形成される。

【0080】

相変化記録材料層(4)は、レーザー光照射によって結晶状態とアモルファス状態とに可逆的に変化し、両状態の間で光学特性が異なる材料により形成される。例えば、Ge-Sb-Te、In-Sb-Te、Sn-Se-Te、Ge-Te-Sn、In-Se-Tl、In-Sb-Te等が挙げられる。さらに、これらの材料に、Co、Pt、Pd、Au、Ag、Ir、Nb、Ta、V、W、Ti、Cr、Zr、Bi、In等から選ばれる金属のうちの少なくとも1種を微量に添加してもよく、窒素等の還元性ガスを微量に添加してもよい。記録材料層(4)の厚さは、特に限定されることなく、例えば、3~50nm程度である。

【0081】

第2誘電体層(52)及び第1誘電体層(51)は、記録材料層(4)の上下両面側にこれを挟んで形成される。第2誘電体層(52)及び第1誘電体層(51)は、記録材料層(4)の機械的、化学的保護の機能と共に、光学特性を調整する干渉層としての機能を有する。第2誘電体層(52)及び第1誘電体層(51)はそれぞれ、単層からなっているてもよく、複数層からなっているてもよい。

【0082】

第2誘電体層(52)及び第1誘電体層(51)はそれぞれ、Si、Zn、Al、Ta、Ti、Co、Zr、Pb、Ag、Zn、Sn、Ca、Ce、V、Cu、Fe、Mgから選ばれる金属のうちの少なくとも1種を含む酸化物、窒化物、硫化物、フッ化物、あるいはこれらの複合物から形成されることが好ましい。また、第2誘電体層(52)及び第1誘電体層(51)のそれぞれの消衰係数 k は、0.1以下であることが好ましい。

【0083】

第2誘電体層(52)の厚さは、特に限定されることなく、例えば、20～150nm程度が好ましい。第1誘電体層(51)の厚さは、特に限定されることなく、例えば、20～200nm程度が好ましい。両誘電体層(52)(51)の厚さをこのような範囲で選択することにより、反射の調整ができる。

【0084】

第1誘電体層(51)上に、光透過層(7)を活性エネルギー線硬化性材料を用いて、あるいはポリカーボネートシート等の光透過性シートを用いて形成する。

【0085】

光透過層(7)に用いる活性エネルギー線硬化性材料としては、光学的に透明で、使用されるレーザー波長領域での光学吸収や反射が少なく、複屈折が小さいことを条件として、紫外線硬化性材料及び電子線硬化性材料から選択する。

【0086】

具体的には、活性エネルギー線硬化性材料は、紫外線(電子線)硬化性化合物やその重合組成物から構成されることが好ましい。このようなものとしては、アクリル酸やメタクリル酸のエステル化合物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートのようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の紫外線照射によって架橋あるいは重合する基を分子中に含有又は導入したモノマー、オリゴマー及びポリマー等を挙げることができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましく、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。また、単官能のものを必要に応じて用いてもよい。

【0087】

紫外線硬化性モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量2000～10000のものが好適である。これらはスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート等が挙げられる。この他、紫外線硬化性オリゴマーとしては、オリゴエステルアクリレートやウレタンエラストマーのアクリル変性体等が挙げられる。

【0088】

紫外線(電子線)硬化性材料は、公知の光重合開始剤を含んでもよい。光重合開始剤は、活性エネルギー線として電子線を用いる場合には特に必要はないが、紫外線を用いる場合には必要となる。光重合開始剤は、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の通常のものから適宜選択すればよい。光重合開始剤のうち、ラジカル開始剤としては、例えば、ダロキュア1173、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア907(いずれもチバスペシャルティケミカルズ社製)が挙げられる。光重合開始剤の含有量は、例えば、前記紫外線(電子線)硬化性成分に対して、0.5～5重量%程度である。

【0089】

また、紫外線硬化性材料としては、エポキシ化合物及び光カチオン重合触媒を含有する組成物も好適に使用される。エポキシ化合物としては、脂環式エポキシ化合物が好ましく、特に、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。脂環式エポキシ化合物

としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) アジペート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ) シクロヘキサノ-メタジオキサン、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド等の1種以上が好ましい。脂環式エポキシ化合物のエポキシ当量に特に制限はないが、良好な硬化性が得られることから、60~300、特に100~200であることが好ましい。

【0090】

光カチオン重合触媒は、公知のいずれのものを用いてもよく、特に制限はない。例えば、1種以上の金属フルオロホウ酸塩及び三フッ化ホウ素の錯体、ビス(ペルフルオロアルキルスルホニル) メタン金属塩、アリールジアゾニウム化合物、6A族元素の芳香族オニウム塩、5A族元素の芳香族オニウム塩、3A族~5A族元素のジカルボニルキレート、チオピリリウム塩、MF6 アニオン(ただしMは、P、As又はSb)を有する6A族元素、トリアリールスルホニウム錯塩、芳香族イオドニウム錯塩、芳香族スルホニウム錯塩等を用いることができ、特に、ポリアリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム塩又はイオドニウム塩、3A族元素、5A族元素及び6A族元素の芳香族オニウム塩の1種以上を用いることが好ましい。光カチオン重合触媒の含有量は、例えば、前記紫外線硬化性成分に対して、0.5~5重量%程度である。

【0091】

この光透過層に用いる活性エネルギー線硬化性材料としては、1,000~10,000cPの粘度(25℃)を有するものが好ましい。

【0092】

光透過層(7)の形成において、第1誘電体層(51)上への活性エネルギー線硬化性材料の塗布はスピンコーティング法により行うとよい。塗布後の硬化性材料に紫外線を照射して、硬化させるとよい。この際の紫外線照射を複数回に分けて行ってもよい。また、活性エネルギー線硬化性材料の塗布操作を複数回に分けて行ってもよく、各塗布操作の後に紫外線照射を行ってもよい。紫外線照射を複数回に分けて行い樹脂を段階的に硬化させることで、一度にディスクにたまる硬化収縮による応力を小さくすることが可能となり、最終的にディスクにたまる応力が小さくなる。その結果、光透過層(7)の厚さが上記のように厚い場合であっても、機械特性に優れたディスクを作成することができるので好ましい。

【0093】

あるいは、本発明において、光透過性樹脂シートを用いて光透過層を形成することもできる。この場合には、第1誘電体層(51)上に、光透過層用と同様の活性エネルギー線硬化性材料を塗布し、未硬化の樹脂材料層を形成する。未硬化の樹脂材料層上に、光透過層(7)としての光透過性シートを載置し、その後、紫外線等の活性エネルギー線を照射して樹脂材料層を硬化することにより、光透過性シートを接着し光透過層(7)とする。この樹脂材料層に用いる活性エネルギー線硬化性材料としては、3~500cPの粘度(25℃)を有するものが好ましい。樹脂材料層の塗布はスピンコーティング法により行うとよい。樹脂材料層の厚さは、例えば、硬化後において、1~50μm程度とするとよい。

【0094】

光透過性シートとしては、例えば、30~150μmから選ばれる所望の厚さを有するポリカーボネートシートが用いられる。光透過層(7)の形成は、より具体的には、真空中(0.1気圧以下)において、所望厚さのポリカーボネートシートを、未硬化の樹脂材料層上に載置し、次いで、大気圧雰囲気に戻し、紫外線を照射して樹脂材料層を硬化させる。

【0095】

光透過層(7)上に前記ハードコート剤組成物を用いてハードコート層(8)を形成する。すなわち、光透過層(7)上に前記ハードコート剤組成物を塗布し、未硬化のハードコート層を形成し、その後、紫外線、電子線、可視光等の活性エネルギー線を照射して未硬化層を硬化して、ハードコート層(8)とする。

【0096】

塗布方法は、限定されることなく、スピンコート法、ディップコート法、グラビアコート法等の各種塗布方法を用いるとよい。あるいは、光透過層(7)として光透過性シートを使用する場合、長尺状の光透過性シート原反に予め上記と同様の方法でハードコート層(8)を形成しておき、この原反をディスク形状に打ち抜いた後、前記のように未硬化の樹脂材料層上に載置し樹脂材料層を硬化させてもよい。

【0097】

前記ハードコート剤組成物が非反応性希釈有機溶剤を含んでいる場合には、前記ハードコート剤組成物を塗布して未硬化のハードコート層を形成した後、非反応性有機溶剤を加熱乾燥により除去し、その後、活性エネルギー線を照射して未硬化層を硬化して、ハードコート層(8)とする。希釈有機溶剤を用いてハードコート剤組成物を塗布して、有機溶剤を加熱乾燥により除去することにより、フッ素含有ポリエーテル化合物(A)が未硬化のハードコート層の表面近傍により多く集まりやすくなり、硬化後のハードコート層(8)の表面近傍により多くフッ素含有ポリエーテルが存在することになり、より大きな潤滑性向上効果が得られ易い。この際に加熱乾燥の温度としては、例えば、温度40℃以上100℃以下が好ましい。加熱乾燥の時間としては、例えば30秒以上8分以下、好ましくは1分以上5分以下、より好ましくは3分以上5分以下とする。非反応性希釈有機溶剤としては、特に限定されないが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール等が用いられる。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、可視光などの活性エネルギー線の中から適切なものを選択して用いればよいが、好ましくは紫外線又は電子線を用いる。硬化後のハードコート(8)の膜厚は、0.5~5μm程度とする。

【0098】

以上のように、膜体側表面が記録／再生ビーム入射側表面とされる光情報媒体として、図2に例示する相変化型光記録ディスクが得られる。

【0099】

2. 支持基体側表面が記録／再生ビーム入射側表面とされる光情報媒体：

次に、支持基体側表面が記録／再生ビーム入射側表面とされる光情報媒体について説明する。

【0100】

図3は、本発明の光ディスクの他の層構成例を示す概略断面図である。図3に例示する光ディスクは、光透過性支持基体(20)の一方の面上に情報記録層(4)と、情報記録層(4)上の保護層(6)とを有し、支持基体(20)の他方の面上に光透過性ハードコート層(8)を有する。ハードコート層(8)が記録／再生ビーム入射側とされ、記録又は再生のためのレーザービームはハードコート層(8)及び支持基体(20)を通して記録層(4)に入射する。

【0101】

図4は、本発明の光ディスクの他の層構成例を示す概略断面図である。図4に例示する光記録ディスクは、光透過性支持基体(20)の一方の面上に、有機色素層(4)と、色素層(4)上の反射層(3)と、反射層(3)上に保護及び接着層(61)を介して貼り合わされた支持基体(21)とを有し、支持基体(20)の他方の面上に光透過性ハードコート層(8)を有し、ハードコート層(8)が記録／再生ビーム入射側とされる。この例では、色素層(4)及び反射層(3)が情報記録層を構成する。このような光ディスクとして、追記型のDVD-Rがある。

【0102】

図4に例示した追記型のDVD-Rの他にも、再生専用型のDVD-ROM、書換え可能型のDVD-RAM、DVD-RW等、種々のものが商品化されている。再生専用型のDVDとしては、DVD-VideoやDVD-ROM等があるが、これらの光ディスクでは、光透過性支持基体の形成の際に、情報信号が記録されたピットと呼ばれる凹凸が形成され、その上にA1などの金属反射層が形成され、さらに保護層が形成される。

上に接着層を介して別の支持基体が貼り合わされて、最終的な光ディスクとなる。書換え可能型のDVDの場合には、前記1.の相変化型記録媒体について説明したのと同様に、情報記録層を構成すれば良い。

【0103】

支持基体(20)としては、光透過性の基板が用いられる。光透過性支持基体(20)は従来、ポリカーボネート樹脂を射出成形し、その表面に種々の情報、例えばプレピットやプレグループ等を形成しているが、用いる材料はこれに限定されるものでなく、ポリオレフィン樹脂等の樹脂等も好ましく用いられる。あるいは、ガラス平板に2P法によりプレピットやプリグループを形成することによっても得られる。

【0104】

支持基体(20)上に、スピコート法により溶剤に溶解した有機色素を塗布し、乾燥することで目的の膜厚の有機色素層(4)を形成する。有機色素としては、種々のシアニン色素、アゾ色素、フタロシアニン色素等から選択する。色素層形成の方法はスピコート法以外にスプレー法やスクリーン印刷法、さらには蒸着法等も適用可能で、形成する膜厚は用いる色素によって適宜、選択される。

【0105】

スピコート法を適用する場合、色素成分を溶媒に溶解して有機色素溶液として使用するが、溶媒としては、色素を十分溶解することができ、また透過性基板に悪影響を及ぼさないものを選択して用いる。濃度は0.01~10重量%程度が好ましい。

【0106】

溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、オクタフルオロペンタノール、アリルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラフルオロプロパノール等のアルコール系；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジブromoエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒；3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、乳酸メチル等のエステル系溶媒；水などが挙げられ、これらの中から基板材料を侵さないものを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。

【0107】

有機色素層の膜厚は、特に限定するものでないが、10~300nm程度が好ましく、特には60~250nm程度である。

【0108】

有機色素層(4)上に反射層(3)を設ける。反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の充分高いもの、例えばAu、Ag、Cu、Al、Ni、Pd、Cr、Pt等の元素を単独または合金として用いる。また上記以外でも下記のものを含んでもよい。例えばMg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属および半金属等を挙げることができる。

【0109】

反射層の形成は、例えば、スパッタ法、イオンプレーティング法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられるが、これら例示に限定されるものでない。また、基板の上や反射層の下に反射率の向上や記録特性の改善のために公知の無機系または有機系の中間層、接着層を設けてもよい。反射層の膜厚は特に限定されるものでないが、10~300nm程度が好ましく、特には80~200nm程度である。

【0110】

反射層(3)の上には通常、保護及び接着層(61)を介して支持基体(21)が貼り合わされる。支持基体(21)は、前記支持基体(20)と同様のものが用いられる。接着層(61)の材料とし

ては、両基体(21)及び(20)を接着でき、反射層を外力から保護するものであれば特に限定されるものでなく、公知の有機物質又は無機物質を用いることができる。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂等を挙げることができる。また、無機物質としては、 SiO_2 、 SiN_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等が挙げられる。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶媒に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。紫外線硬化性樹脂は、そのまま若しくは適当な溶媒に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、紫外線を照射して硬化させることによって形成することができる。紫外線硬化性樹脂としては、例えばウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等のアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独で、あるいは混合して用いてもよいし、1層だけでなく多層膜にして用いてもよい。

【0111】

保護及び接着層(61)の形成方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法などの塗布方法や、スパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられる。

【0112】

また、貼り合わせに用いる接着剤は、ホットメルト接着剤、紫外線硬化型接着剤、加熱硬化型接着剤、粘着型接着剤などが用いられ、それぞれにあった方法、例えば、ロールコーター法や、スクリーン印刷法、スピンコート法などが挙げられるが、DVD-Rの場合、作業性や生産性、ディスク特性などから総合的に判断して紫外線硬化型接着剤を用い、スクリーン印刷法やスピンコート法が用いられる。

【0113】

一方、支持基体(20)の他方の面上に光透過性ハードコート層(8)が形成される。ハードコート層(8)の材料及び形成は、1.において述べたのと同様である。ハードコート層(8)が記録／再生ビーム入射側とされる。記録／再生ビームとしては、650nmや660nmの波長のレーザービームが用いられる。また、青色レーザービームが用いられる。

【0114】

以上のように、支持基体側表面が記録／再生ビーム入射側表面とされる光情報媒体として、図4に例示するDVD-Rが得られる。

【実施例】

【0115】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0116】

[フッ素化ウレタンアクリレート1の合成例]

攪拌機及びジムロートを取り付けた3つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート(85.0mL, 0.401mol)、及びジラウリン酸ジブチル錫(0.2g)を仕込み、窒素気流下で70℃まで昇温した。次いで、パーフルオロポリエーテルジオール(アウジモント社製、Fomblin Z DOL TX1000)210.0g(約0.17mol)をゆっくり添加し、反応混合物を窒素気流下で70℃で4時間加熱した。次いで、反応混合物に、ジブチルヒドロキシトルエン(0.25g)及び2-ヒドロキシエチルアクリレート(大阪有機化学工業(株)製、HEA)49.0g(0.422mol)を加え、更に4時間反応させた。

このようにして、前記の化学構造式1で示されるフッ素化ウレタンアクリレート1を得た。

【0117】

[フッ素化ウレタンアクリレート2の合成例]

攪拌機及びジムロートを取り付けた3つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート(85.0mL, 0.401mol)、及びジラウリン酸ジブチル錫(0.2g)を仕込み、窒素気流下で70℃まで昇温した。次いで、パーフルオロポリエーテルジオール(アウジモント社製、Fomblin Z DOL TX1000)210.0g(約0.17mol)をゆっくり添

加し、反応混合物を窒素気流下で70℃で4時間加熱した。次いで、反応混合物に、ジブチルヒドロキシトルエン(0.25g)及びペンタエリスリトールトリアクリレート(日本化薬(株)製、PET-30、平均官能基数3.4)239.5gを加え、更に4時間反応させた。

このようにして、前記の化学構造式2で示されるフッ素化ウレタンアクリレート2を得た。

【0118】

[実施例1]

図2に示す層構成の光記録ディスクサンプルを次のように作製した。

情報記録のためにグループが形成されたディスク状支持基体(20)(ポリカーボネート製、直径120mm、厚さ1.1mm)のグループが形成された面上に、 $Al_{98}Pd_1Cu_1$ (原子比)からなる厚さ100nmの反射層(3)をスパッタリング法により形成した。前記グループの深さは、波長 $\lambda=405nm$ における光路長で表して $\lambda/6$ とした。グループ記録方式における記録トラックピッチは、 $0.32\mu m$ とした。

【0119】

次いで、反射層(3)表面に、 Al_2O_3 ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ20nmの第2誘電体層(52)を形成した。第2誘電体層(52)表面に、相変化材料からなる合金ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ12nmの記録層(4)を形成した。記録層(4)の組成(原子比)は、 $Sb_{74}Te_{18}(Ge_7In_1)$ とした。記録層(4)表面に、 $ZnS(80\text{モル}\%) - SiO_2(20\text{モル}\%)$ ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ130nmの第1誘電体層(51)を形成した。

【0120】

次いで、第1誘電体層(51)表面に、下記組成のラジカル重合性の紫外線硬化性材料をスピコート法により塗布して、照射強度 $160W/cm$ 、ランプとの距離11cm、積算光量 $3J/cm^2$ にて紫外線を照射して、硬化後の厚さ $98\mu m$ となるように光透過層(7)を形成した。

【0121】

(光透過層：紫外線硬化性材料の組成)

ウレタンアクリレートオリゴマー	50重量部
(三菱レイヨン(株)製、ダイヤビームUK6035)	
イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート	10重量部
(東亜合成(株)製、アロニックスM315)	
イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート	5重量部
(東亜合成(株)製、アロニックスM215)	
テトラヒドロフルフリルアクリレート	25重量部
光重合開始剤(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)	3重量部

【0122】

次いで、光透過層(7)上に、下記組成の紫外線/電子線硬化型ハードコート剤をスピコート法により塗布して被膜とし、大気中で60℃で3分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去し、その後、照射強度 $160W/cm$ 、ランプとの距離11cm、積算光量 $3J/cm^2$ にて紫外線を照射して、硬化後の厚さ $2.4\mu m$ のハードコート層(8)を形成した。

【0123】

(ハードコート剤の組成)

反応性基修飾コロイダルシリカ(分散媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、不揮発分：40重量%)	100重量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	48重量部
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	12重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	40重量部
(非反応性希釈溶剤)	

光重合開始剤 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン) 2.5 重量部
前記フッ素化ウレタンアクリレート 1 0.5 重量部

【0124】

以上のようにしてディスクサンプルを作製した。

【0125】

[実施例 2]

ハードコート剤の組成における前記フッ素化ウレタンアクリレート 1 (0.5 重量部) の代わりに、前記フッ素化ウレタンアクリレート 2 (0.5 重量部) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてディスクサンプルを作製した。ハードコート層 (8) の硬化後の厚さは 2.4 μm であった。

【0126】

[実施例 3]

実施例 1 で用いたハードコート剤の代わりに、下記組成のハードコート剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてディスクサンプルを作製した。このハードコート剤では、コロイダルシリカは含まれていなかった。ハードコート層 (8) の硬化後の厚さは 3.8 μm であった。

【0127】

(ハードコート剤の組成)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 4.8 重量部
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート 1.2 重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1.0 重量部

(非反応性希釈剤)

光重合開始剤 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン) 2.5 重量部
前記フッ素化ウレタンアクリレート 2 0.3 重量部

【0128】

[実施例 4]

実施例 1 で用いたハードコート剤の代わりに、下記組成のハードコート剤を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてディスクサンプルを作製した。このハードコート剤では、6 官能のジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが含まれておらず、2 官能のジアクリレートが含まれていた。ハードコート層 (8) の硬化後の厚さは 2.8 μm であった。

【0129】

(ハードコート剤の組成)

反応性基修飾コロイダルシリカ (分散媒: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、不揮発分: 40 重量%) 10.0 重量部

E0 変性ビスフェノール A ジアクリレート 6.0 重量部

(日本化薬 (株) 製、R-551)

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6.7 重量部

(非反応性希釈剤)

光重合開始剤 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン) 2.5 重量部
前記フッ素化ウレタンアクリレート 2 0.5 重量部

【0130】

[比較例 1]

ハードコート剤の組成における前記フッ素化ウレタンアクリレート 1 (0.5 重量部) の代わりに、パーフルオロポリエーテルジオール (アウジモント社製、Fomblin Z DOL TX 1000) (0.5 重量部) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてディスクサンプルを作製した。ハードコート層の硬化後の厚さは 2.4 μm であった。

【0131】

[比較例 2]

ハードコート剤の組成における前記フッ素化ウレタンアクリレート 2 (0.5 重量部) の代わりに、パーフルオロポリエーテルジオール (アウジモント社製、Fomblin Z DOL TX

1000) (0.5重量部)を用いた以外は、実施例4と同様にしてディスクサンプルを作製した。ハードコート層の硬化後の厚さは2.4 μm であった。

【0132】

[ディスクサンプルの評価]

実施例1～4及び比較例1～2で作製した各ディスクサンプルについて、以下に示す性能試験を行った。

【0133】

(防汚性及びその耐久性の評価)

各ディスクサンプルのハードコート表面の接触角を測定した。測定液として純水を用い、協和界面科学(株)製の接触角計 FACE CONTACT-ANGLEMETER を用いて、静止接触角を測定した。測定環境は、温度20℃、相対湿度60%であった。まず、初期の接触角(a)を測定した。

【0134】

次に、防汚耐久性の評価として、溶剤含浸ウェス払拭後の接触角(b)を測定した。溶剤含浸ウェス払拭後の接触角(b)については、不織布(旭化成工業(株)製、ベンコットリントフリーCT-8)にエタノールを含浸させ、これを荷重4.9 N/cm²にて各ディスクサンプルのハードコート表面に押し付けて50往復摺動させ、その後に、上記と同条件で接触角を測定した。

【0135】

(摩擦後の曇価)

実施例1で用いたのと同じ支持基体上に、直接、実施例1～4及び比較例1～2における各光透過層及び各ハードコート層の形成と全く同じ条件で、光透過層及びハードコート層をそれぞれ形成した。得られたハードコート層付き透明基板のハードコート層表面を、JIS K7204:1994に準拠したテーパー摩耗試験装置を用いて荷重4.9 Nで100回摩耗させた。摩耗輪としてはCS-10Fを用いた。摩耗後のハードコート層表面の曇価をヘイズメーターTC-HIII DPK((株)東京電色技術センター製)で測定した。

【0136】

【表1】

ディスク	フッ素化ウレタン アクリレート (A)	硬化性化合物 (B)	無機微粒子 (C)	接触角(度)		摩耗後露価 (%)
				初期 (a)	溶剤含浸ウェス 払拭後(b)	
実施例1	1	6官能+2官能	シリカ	107.5	107.3	2.5
実施例2	2	6官能+2官能	シリカ	107.0	106.8	2.5
実施例3	2	6官能+2官能	—	107.0	106.5	3.3
実施例4	2	2官能	シリカ	106.5	106.3	9.2
比較例1	パーフルオロポリ エーテルジオール	6官能+2官能	シリカ	104.0	74.5	2.4
比較例2	パーフルオロポリ エーテルジオール	2官能	シリカ	102.5	71.3	9.0

【0137】

以上の測定結果を表1に示す。

表1から、実施例1～4のディスクサンプルはいずれも、ハードコート表面の硬度を維持しつつ、防汚性及びその耐久性に優れていた。

【0138】

上記実施例では、相変化型光ディスクへのハードコート層の付与を示した。しかしなが

ら、本発明は、記録層が相変化型の光ディスクのみならず、再生専用型光ディスクや、追記型光ディスクにも適用される。さらに、本発明は、光ディスクのみならず、その他の種々の物体表面へのハードコート層の付与にも適用される。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図1】本発明の光ディスクの層構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の光ディスクの層構成の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の光ディスクの他の層構成例を示す概略断面図である。

【図4】本発明の光ディスクの他の層構成例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

【0140】

(20)：支持基体

(3)：反射層

(52)：第2誘電体層

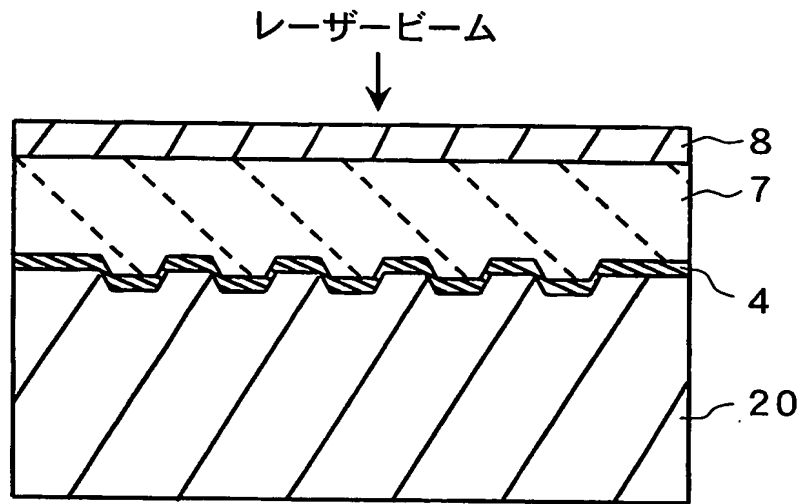
(4)：記録層

(51)：第1誘電体層

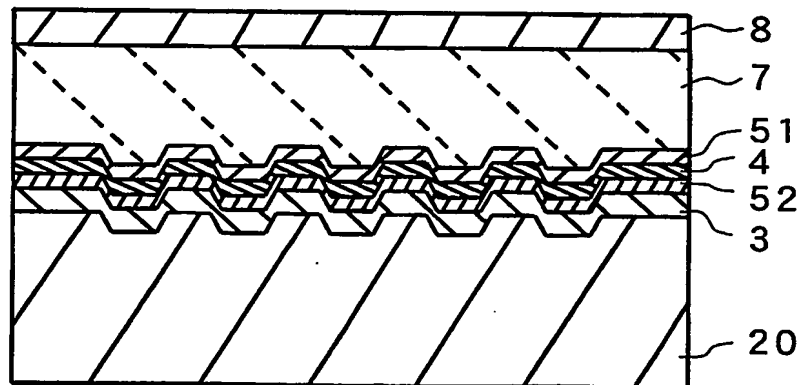
(7)：光透過層

(8)：ハードコート層

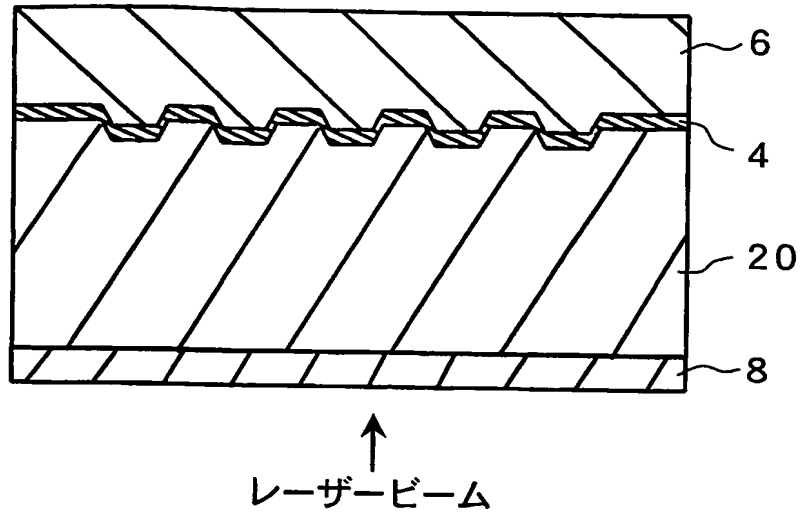
【書類名】 図面
【図 1】



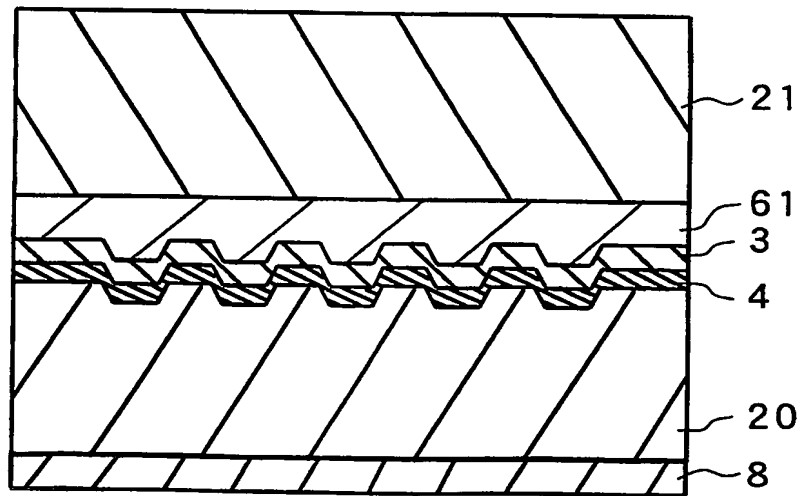
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 各種物体の表面に、防汚性及び潤滑性に優れると共に耐擦傷性及び耐摩耗性にも優れるハードコート層を形成するために有用なハードコート剤組成物を提供する。前記ハードコート剤組成物を用いた光情報媒体を提供する。

【解決手段】 パーフルオロポリエーテル単位、ウレタン結合及び活性エネルギー線反応性基を有するフッ素含有ポリエーテル化合物（A）と、分子内に2つ又は3つ以上の活性エネルギー線重合性基を有する硬化性化合物（B）とを含むハードコート剤組成物。支持基体20上に、少なくとも記録層4又は反射層を含む、1層又は複数層から構成される膜体を有する光情報媒体であって、支持基体20側表面及び前記膜体側表面のうちの少なくとも一方の表面が、前記ハードコート剤組成物の硬化物を含むハードコート層8によって形成されている光情報媒体。

【選択図】 図1

特願 2003-360123

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

2003年 6月27日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏名

TDK株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015953

International filing date: 21 October 2004 (21.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-360123
Filing date: 21 October 2003 (21.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse